Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Günther Fischer

aus Limburg/Lahn

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1934

Tag der Promotion: 27. Juli 1934

52

Referenten: Privatdoz. Dr. Orthmann

Prof. Dr. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Einleitung und Beschreibung der Apparatur

In folgendem soll die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Konzentration untersucht werden. Die Messungen wurden in einem Frequenzbereich ausgeführt, in dem die für die Debye-Fakkenhagensche Theorie charakteristische Grösse $w\Theta \ll 1$ war, also bei nicht zu schnellen Schwingungen. Hierbei waren noch keine Dispersionserscheinungen zu erwarten. Die Untersuchungen bilden eine Fortsezung derjenigen Orthmanns[1], dessen Apparatur benutzt wurde. Der Aufbau ist im wesentlichen folgender :

In einem mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Kondensator hängt an einem platinierten Platinfaden ein Rotationsellipsoid mit der Rotationshalbachse a = 0,4 mm. und den anderen Halbachsen b= c = 4 mm. Am Platindraht ist oben ein Glasstäbchen mit Schellack angekittet, das den Spiegelhalter mit Spiegel trägt. Dieses System hängt an einem Quarzfaden von 7 - 9 μ Dicke, der an einem Torsionsknopf befestigt ist. Die Kondensatorplatten waren mit Picein auf Glasscheiben befestigt und diese wurden auf eine Glasröhre von 22 mm.Höhe und 50 mm. Durchmesser gedrückt und durch Picein mit der Glasröhre verkittet. An diesem Gefäss war ein Rohr angeblasen, das den Torsionsknopf trug, und an dem ein Quarzfaden mit Spiegelhalter und Platindraht hingen . Durch zwei weitere Rohre konnte die Flüssigkeit eingefüllt und abgesaugt werden .

Wie Fürth[2] berechnete, ist das Drehmoment, das auf ein Rotationsellipsoid in einem homogenen Felde ausgeübt wird , $D = A\varepsilon E^2 \sin 2\vartheta$. Dabei bedeutet E die Feldstärke des ungestörten Feldes, ϑ den Winkel zwischen Feldrichtung und Rotationsachse, ε die Dielektrizitätskonstante (D K) der umgebenden Flüssigkeit und A eine Konstante, die nur von den Dimensionen des Ellipsoids und dem Verhältnis der Leitfähigkeiten von Ellipsoid und Flüssigkeit abhängt. Ist dieses Verhältnis gross, so hängt A praktisch nur von den Grössen der Achsen des Ellipsoids ab. Zur Messung der D K ist es nicht unbedingt notwendig, dass der Körper ein Rotationsellipsoid ist, denn bei jedem Körper ist das Drehmoment proportional der D K der umgebenden Flüssigkeit .

Um die direkte Spannungsmessung zu vermeiden, wurden zwei solche Systeme parallel geschaltet und das Verhältnis der Drehmomente, also das Ausschlagsverhältnis bestimmt. Durch die Erwärmung der Gefässe beim Durchschicken des Stromes bildeten sich Konvektionsströmungen aus, die auch ein Drehmoment auf das Ellipsoid ausübten. Um dies so weit wie möglich zu vermeiden, wurde eine ballistische Methode angewandt ; hierbei war die dem System zugeführte Energie viel geringer als bei der statischen Methode. Ausserdem ist die Messung bei der jetzt angewandten Methode schon beendet , ehe sich die Konvektionsströmungen ausgebildet haben. Dass die ballistischen Ausschläge proportional dem zugeführten Drehimpuls sind, wurde von Orthmann nachgewiesen und wiederum bestätigt. In derselben Arbeit sind auch die Einzelheiten der Apparatur näher beschrieben .

1) Ueber Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen Annalen der Physik 5.Folge Band 9 1931 S.537 ff.
2) R.Fürth Zeitschr.für Phys.22 S.98 1924; 44.S.256 1927.

II. Messungen an Na Cl

Zunächst wurde als Messelektrometer ein System aus platinierten Platinplatten und platiniertem Platinellipsoid benutzt. Als Vergleichslösung diente eine 0,001 normal $AgNO_3$ Lösung in einem Silbergefäss mit Silberellipsoid. Reines Wasser konnte nämlich nicht als Vergleichslösung benutzt werden, da es sich bei zahlreichen Messungen herausgestellt hatte, dass dabei das Ausschlagsverhältnis sehr inkonstant war. Als Lösungsmittel wurde zunächst Leitfähigkeits - wasser benutzt, das in gewöhnlichen Glasballons, die mit Paraffin ausgegossen waren, aufbewahrt wurde. Durch Filtrieren mit Papier - filtern wurde versucht, das Wasser fettfrei zu machen . Hierbei kamen aber Fuseln in das Wasser, die sich im Elektrometer zuweilen an das Ellipsoid ansetzten und dann ein vollkommen verändertes Ausschlag verhältnis ergaben. Deshalb wurde später besonders hergestelltes Leitfähigkeitswasser verwandt, das in Hartglaskolben aufbewahrt wurde und nicht mehr destilliert zu werden brauchte. Zunächst wurde der Versuch gemacht, die D K von HCl zu messen, aber schon bei einer Konzentration von 0,001 n (Mol pro Liter) schwankten die Mittel - werte bis zu 2% bei den einzelnen Messreihen. Die Schwankungen sind wohl auf Adsorption von Wasserstoff an den Elektroden und am Ellipsoid zurückzuführen . Da also bei HCl keine Konstanz zu erreichen war, wurden Messungen an NaCl versucht. Hierbei schwankten die Mittelwerte der einzelnen Messreihen im allgemeinen nur um o,1 - o,2 % . Die benutzten Frequenzen waren 50,500 und 5000 Hertz. Bei kleinen Konzentrationen : o,oo1 ; o,oo5 und 0,o1 n lag der Wert des Ausschlagverhältnisses für 500 Perioden ungefähr 1,5% niedriger als derjenige für 50 Perioden. Der Wert für 5000 Per. war nochmals um 1% niedriger als der für 500. Bei den höheren Konzentrationen o,o5 und o,1 n war das Ausschlagsverhältnis für 500 Per. um 3/4% höher als das für 50, das für 5000 aber um ½% niedriger als das für 50 Per. Es wurde angenommen, dass diese Frequenzabhängigkeit durch Polarisation verursacht wurde, und zwar sollte bei kleinen Konzentrationen der Einfluss der Polarisation im Vergleichsgefäss stärker als im Messgefäss sein, während bei höheren Konzentrationen die Polarisation im Messgefäss stärker sein sollte. Dass solche Annahmen über Polarisation jedoch nicht allein genügen, um die Frequenzabhängigkeit zu erklären, zeigte sich später bei Messungen mit höheren Frequenzen . Von jeder Konzentration, die gemessen wurde, wurden mindestens 4 Messreihen, die aus 5 - 10 Einzelwerten bei jeder Frequenz bestanden, ausgeführt. Nach dem Neueinfüllen der Lösung wurde stets mindestens eine Stunde gewartet, damit sich die Temperaturdifferenz gegen das Wasserbad, in dem sich die Elektro - metergefässe befanden, genügend ausgleichen konnte. Zwischen den Einzelmessungen wurde je nach der Konzentration 5 - 20 Minuten gewartet . Da sich das Ausschlagsverhältnis manchmal etwas änderte, wenn die Lösung längere Zeit in den Gefässen stand, wurden von den 4 Messreihen meistens 2 an Lösungen, die über Nacht in den Gefässen gestanden hatten, ausgeführt. Die Mittelwerte der Messreihen sind auf 19° Cels. korrigiert. Es zeigte sich bei einer o,oo1 n Lösung, dass das Ausschlagsverhältnis bei den hier benutzten Systemen bei einer Temperaturerhöhung um 6° um o,25% pro Grad abnahm. Da die Ausschlagsgrösse von der inneren Reibung der Flüssigkeit abhängt, beruht die Aenderung des Ausschlagsverhältnisses hauptsächlich auf dieser Aenderung und nicht auf der der D K. In der folgenden Tabelle sind die Messungen an Na Cl wiedergegeben. Dabei ist die D K auf die D K der 0,oo1 n Lösung bezogen, d.h. es wurde der Quotient $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$

in der letzten Spalte der Tabelle angegeben. Es werden stets nur die Mittelwerte der einzelnen Messreihen angeführt. Die Messungen an NaCl wurden später noch zweimal wiederholt, deshalb seien die verschiedenen Tabellen und Kurven mit I, II, III bezeichnet.

NaCl I im Pt.Gefäss, 0,001 n $AgNO_3$ als Vergleichslösung im Ag Gefäss. 5000 Hertz.

Konzentr.	Temperat.	Korrig.Mittelw. des Ausschlagsverh.	Gesamtmit.	Abfall in %	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$
0,001	20,3	0,8527			
	19,7	0,8545			
	19,7	0,8523			
	19,7	0,8563			
	18,5	0,8595			
	-	0,8549			
	17,8	0,8470	0,8528	0	1
	17,9	0,8456			
	20,6	0,8552			
	18,5	0,8530			
	19,68	0,8569			
	19,71	0,8524			
	19,4	0,8480			
	19,45	0,8506			
0,003	19,3	0,8512			
	18,8	0,8528	0,8520	0,094%	0,9991
	18,9	0,8509			
	18,6	0,8533			
0,01	18,7	0,8520			
	18,4	0,8540			
	18,1	0,8509	0,8518	0,117%	0,9988
	18,2	0,8518			
	18,5	0,8518			
	18,9	0,8506			
0,05	17,9	0,8398			
	17,5	0,8398			
	17,6	0,8370	0,8395	1,56%	0,9844
	17,15	0,8393			
	17,3	0,8415			
0,1	18,1	0,8329			
	18,5	0,8201			
	18,8	0,8178	0,8229	3,51%	0,9649
	19,4	0,8211			
	19,4	0,8228			

Die Kurve lässt sich recht gut innerhalb der Fehlergrenzen durch die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + 0{,}045\sqrt{c} - 0{,}5\ c)$ darstellen (c = Mol pro Liter) . Dabei fällt allerdings der Wert für 0,003 n um 0,1% heraus, aber bei anderer Wahl der Konstanten fällt der Wert für 0,01 n aus der Kurve und dieser Wert scheint nach den Messungen sicherer zu sein als jener. Die Abweichung bei 0,003 n liegt auch noch innerhalb der Fehlergrenzen . Die folgende Tabelle zeigt die Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten .

Konzentr.	aus Formel berechneter Wert für $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$	gemessener Wert	Abweichung
0,001	1	-	0
0,003	1,00004	0,9991	- 0,094 %
0,01	0,9986	0,9988	+ 0,02 %
0,05	0,9841	0,9844	+ 0,03 %
0,1	0,9633	0,9649	+ 0,16 %

Bemerkenswert ist, dass der Faktor bei c mit dem von Debye - Falkenhagen[1] berechneten übereinstimmt. Wie sich später zeigen wird , muss man aber annehmen, dass diese Messungen verfälscht sind. Nach den vorhergehenden Messungen schien es nun möglich, dass tatsächlich eine Erhöhung der D K über den Wasserwert bei genaueren Messungen gefunden werden könne . Deshalb wurde die ganze Messreihe noch einmal sorgfältiger ausgeführt . Dabei wurde allerdings gefunden, dass das Maximum bei einer kleineren Konzentration als 0,001 n liegen muss. Die zweite Messreihe wurde mit einem neu angefertigten platinierten Platin-Ellipsoid ausgeführt. Diese Messreihe sei mit NaCl II bezeichnet. Die Messungen sind nicht auf gleiche Temperatur korrigiert, da der Temperaturkoeffizient für dieses neue System nicht bestimmt wurde und die Schwankungen der Temperatur bei sämtlichen Messungen ziemlich gering waren . In der folgenden Tabelle sind die Messungen zusammengestellt .

NaCl II plat.Ptsystem; Vergleichslösung 0,001 n $AgNO_3$ in Silbersystem . 5000 Hertz.

Konzentr.	Temperat.	Mittelwert	Gesamtmittel	Abfall in %	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$
0,0014	20,48	1,0798			
	20,42	1,0758			
	20,0	1,0800	1,0781	0	1
	20,0	1,0758			
	20,14	1,0790			
0,007	20,3	1,0760			
	19,85	1,0765	1,0763	0,167 %	0,9983
	20,0	1,0762			
	19,75	1,0767			
0,014	20,1	1,0704			
	20,3	1,0715	1,0721	0,56%	0,9944
	20,1	1,0737			
	20,2	1,0727			
0,07	20,6	1,0380			
	20,1	1,0396			
	20,5	1,0375	1,0380	3,72%	0,9628
	20,2	1,0370			
0,14	20,4	0,9927			
	20,3	1,0018			
	20,4	0,9804	0,9873	8,43%	0,9157
	20,2	0,9760			
	20,3	0,9796			
	20,0	0,9927			

1) Falkenhagen, Elektrolyte Leipzig 1932 S.214

Die Messungen lassen sich auch gut durch die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0(1+0{,}0506\sqrt{c} - 0{,}72\,c)$ darstellen . Die mittlere Abweichung des gemessenen vom berechneten Werte beträgt 0,06%. Wie man aus den Formeln und den Kurven auf Seite 14 sieht, ergeben sich ziemlich grosse Abweichungen von den früheren Messungen an NaCl. Eine Erklärung hierfür wird weiter unten versucht werden. Die Kurven auf Seite 14 sind nach den aus den Formeln berechneten Werten gezeichnet ; die gemessenen Werte sind als Kreuze eingezeichnet . Auch aus der Kurve ist die gute Uebereinstimmung von Formel und Messung ersichtlich.

III. Frequenzabhängigkeit des Ausschlagsverhältnisses bei Platin

Es sollte nun sichergestellt werden, ob die oben erwähnten Annahmen über die Frequenzabhängigkeit richtig seien ; deshalb wurde die Schwingungszahl auf 50000 erhäht. Dabei wurde erwartet, dass sich zwischen den Werten für 5000 und 50000 Hertz jetzt nur eine Abweichung von einigen Promillen ergeben könnte . Die Messungen wurden an NaJ ausgeführt . Im Bereich von 0,001 n bis 0,01 n war der Wert für 50000 Perioden auch tatsächlich nur um 0,3% niedriger als derjenige für 5000, aber bei 0,05 n betrug der Abfall zwischen 5000 und 50000 Hertz schon 2% und bei 0,1 n sogar 7%. Dabei lag der Wert für 500 Perioden noch um 1 - 1,5% höher als der für 5000 . Der Gesamtabfall zwischen 0,001 und 0,1 n betrug ähnlich wie bei NaCl 7% für 5000 Hertz und dementsprechend 14% für 50000 Hertz. Hieraus ging nun ohne Zweifel hervor, dass die Polarisation nicht allein für diesen Effekt verantwortlich war, sondern dass noch eine andere Ursache im Spiele sein musste. Um die Versuchsbedingungen zu variieren, wurde statt des platinierten Platin-Ellipsoids ein unplatiniertes Platin-Ellipsoid verwandt. Die Kondensatorplatten blieben unverändert, da hier eine Aenderung wesentlich umständlicher gewesen wäre, und man ausserdem eher erwarten konnte, dass hauptsächlich Vorgänge am Ellipsoid den Abfall verursachten, da hier die Stromdichte grösser als an den Platten war. Bei 0,001 n war die Frequenzabhängigkeit wieder sehr klein, und bei 0,1 n betrug sie nur noch 4% zwischen 5000 und 50000 Hertz. Gleichzeitig lag der Wert für 50 Perioden um 4% niedriger als der für 5000, also umgekehrt wie früher beim platinierten Ellipsoid. Dies dürfte sicher auf Polarisation zurückzuführen sein, die ja beim blanken Ellipsoid viel stärker ist als beim platinierten. Ob nun der geringere Abfall zwischen 5000 und 50000 Perioden auf einen geringeren Frequenzeffekt bei nichtplatiniertem Platin zurückzuführen ist, oder ob das Ausschlagsverhältnis bei 5000 Perioden um diese 3% erniedrigt ist, lässt sich aus den Messungen nicht sicher feststellen, da die Differenz zwischen 0,001n und 0,1 n nicht genau genug gemessen wurde.

Es sollte nun festgestellt werden, ob etwa das Vergleichsgefäss die Frequenzabhängigkeit, oder wenigstens einen Teil derselben verursachte. Deshalb wurde versucht, das Vergleichsgefäss gegen Luft als Dielektrikum zu messen. Da das Ausschlagsverhältnis wegen der kleinen D K der Luft zu ungünstig war, wurde ein Kohlewiderstand, der scheinbar frequenzunabhängig war, vor das Vergleichsgefäss geschaltet. Es ergab sich aber ohne den Widerstand eine andere Frequenzabhängigkeit als bei eingeschaltetem Widerstand. Infolgedessen konnte eine Lösung gegen Luft nicht gemessen werden. Das Verhältnis Luft : Luft zeigte selbstverständlich keine Frequenzabhängigkeit.

Darauf wurde nicht mehr mit dem Vergleichsgefäss, sondern mit einem 2 Fadenelektrometer gemessen. Die Messungen sind natürlich viel ungenauer als die gewöhnlichen mit dem Vergleichsgefäss. Es konnte trotzdem gezeigt werden, dass bei 0,001 n $AgNO_3$ im Silber-

gefäss nur eine kleine Frequenzabhängigkeit vorhanden war, die ungefähr mit der Wurzel aus der Frequenz abnahm.Zwischen 5ooo und 5oooo Perioden betrug sie noch 2 - 3 Promille.Bei hohen Konzentrationen zeigte sich bei NaJ im Platingefäss qualitativ derselbe Effekt wie bei den früheren Messungen.Es stellte sich aber heraus,dass 0,1 n $AgNO_3$ im Silbergefäss dieselbe Frequenzabhängigkeit wie 0,1 n NaJ im Platingefäss hatte.Auch mit 0,001 n NaJ im Vergleichsgefäss wurde für 0,1n $AgNO_3$ dieselbe Frequenzabhängigkeit wie mit dem Zweifadenelektrometer gefunden.Die Messungen mit dem Zweifadenelektrometer wurden bei hohen Konzentrationen dadurch ungenau,dass beim Einschalten des Stromes die Spannung am Elektrometer sank,und die Ausschlagsänderung wegen ihrer kurzen Dauer nicht genau abgelesen werden konnte.Durch diese Messungen war aber sichergestellt,dass tatsächlich das Gefäss mit der hochkonzentrierten Lösung die Frequenzabhängigkeit bewirkte.

Darauf wurde untersucht,ob etwa die Kapazität einer Kondensatorplatte gegen das Wasserbad oder die Leitfähigkeit des Bades eine Aenderung bewirken könnte.Das Wasserbad wurde einmal auf dieselbe Leitfähigkeit wie die Lösung gebracht und dann abgesaugt;Beidemale ergab sich keine merkbare Aenderung der Frequenzabhängigkeit.

Schliesslich konnte auch die Kapazität einer Kondensatorplatte gegen Erde eine Frequenzabhängigkeit hervorrufen,oder es konnten durch Strahlung von den Zuführungsdrähten in den Gefässen irgendwelche Ströme erzeugt werden.Um dies zu untersuchen,wurde das Messgefäss mit Kupferplatten und Messinggewebe,durch das man beim Einfüllen der Lösung in das Gefäss hineinsehen konnte, umgeben. Man konnte erwarten,dass eine solche Anordnung nichts ausmachen dürfte, da ja beide Gefässe parallel geschaltet waren und Spannungsänderungen und Nebenschlüsse sich genau so am anderen Gefäss bemerkbar machen müssten.Es zeigte sich aber,dass beim platinierten Platinellipsoid die Frequenzabhängigkeit zwischen 5ooo und 5oooo Hertz von 7% auf 3,5% zurückging.Da die Abschirmung noch nicht vollkommen war,wurde das Gefäss mit einem Eisenkasten umgeben,der 1 - 2 cm Abstand vom Gefäss hatte.Darauf betrug die Frequenzabhängigkeit nur noch 1,7%.Dabei war es aber durchaus nicht sicher,dass der Kasten nun wirklich die Ursache der Frequenzabhängigkeit beseitigte ; er konnte ebenso gut auch völlig unabhängig hiervon eine neue Frequenzabhängigkeit hervorrufen.Bei einer Erhöhung der Frequenz auf 23oooo Hertz zeigte sich dann auch wieder ein Abfall des Ausschlagsverhältnisses um 7% trotz des Kastens.Hieraus folgte aber,dass der Kasten nichts mit der ursprünglichen Frequenzabhängigkeit zu tun hatte.Man kann diesen merkwürdigen Effekt vielleicht durch folgendes erklären: durch den Strom in den Zuführungsdrähten werden im Kasten Wirbelströme erzeugt,die wieder irgendwie eine Rückwirkung auf den primären Strom in den Drähten und im System haben.

Da also alle Versuche,einen Einfluss ausserhalb der Systeme zu finden,keinen Erfolg hatten,musste der Effekt mit einem anderen Elektroden- und Ellipsoidmaterial untersucht werden.Da Platin und Silber anscheinend ungeeignet waren,blieb nur noch Gold übrig.Hierbei zeigte sich nun eine Frequenzabhängigkeit,die sich leicht durch Polarisation erklären liess.Das Ausschlagsverhältnis stieg mit der Schwingungszahl an und war für genügend grosse Schwingungszahlen schliesslich konstant.Die Messergebnisse und der Verlauf der Frequenzabhängigkeit werden weiter unten folgen.

Zur Erklärung der Frequenzabhängigkeit bei Platin könnten

vielleicht folgende Ueberlegungen dienen:

Die Grösse des Drehmomentes, das auf das Ellipsoid ausgeübt wird, hängt von der Feldstärke an seiner Oberfläche ab. Durch die Aenderung der Leitfähigkeit und der D K wird hier eine Flächenladung hervorgerufen. Eine vollkommen reine Oberfläche ist deshalb Voraussetzung für einwandfreie Messresultate, denn für die Gültigkeit der Formel in der Form, wie sie benutzt wurde, ist es eine wesentliche Voraussetzung, dass die Leitfähigkeit des Ellipsoids gross gegen die der Flüssigkeit ist. Nun lassen sich bekanntlich Platinoberflächen nicht frei von Verunreinigungen halten. Bei einer schlecht gereinigten Oberfläche kann deshalb die Leitfähigkeit vollkommen undefiniert sein. Es ist aus den Formeln ohne weiteres zu sehen, dass wenigstens für ein homogenes Ellipsoid das Drehmoment für gleiche Leitfähigkeit von Ellipsoid und Flüssigkeit null wird. Dass die Verhältnisse für ein verunreinigtes Ellipsoid, das also nicht an jeder Stelle im Inneren die gleiche Leitfähigkeit wie an der Oberfläche hat, ähnlich liegen, ist sehr wahrscheinlich. In diesem Falle ist die Stromdichte in der Oberflächenschicht ebenso gross wie in der Flüssigkeit in der Umgebung des Ellipsoids, und wenn die Spannungen, die durch die Aenderung der D K hervorgerufen werden, sich aufheben, kann kein Drehmoment zustande kommen. Die Spannungen zwischen Schicht und Ellipsoid sind ja innere Kräfte des bewegten Systems und können deshalb kein Drehmoment liefern.

Bei einem Goldsystem, das nicht gut gereinigt war, wurde auch tatsächlich eine Erniedrigung des Ausschlagsverhältnisses gefunden, die fast doppelt so gross wie bei einem gereinigten System war. Nach Reinigung des Gefässes mit konzentrierter Salzsäure erhielt man denselben Wert wie mit dem anderen Gefäss. Damit ist übrigens auch gezeigt, dass die Messungen auch beim Auswechseln der Systeme reproduzierbar sind, was ja bei Platin nicht der Fall war, wie man aus den Abweichungen der Kurve NaCl I von der Kurve NaCl II sieht.

Dass eine Verunreinigung der Systeme eine Erniedrigung des Ausschlagsverhältnisses bringen kann, zeigte sich noch deutlicher bei einer späteren Messung von 0,3 n KNO_3. Vorher hatte einige Tage eine 0,1 n $AgNO_3$ Lösung im Elektrometergefäss gestanden. Wie später deutlich zu sehen war, hatte sich auf dem Ellipsoid Silber abgeschieden. Bei 500ooo Hertz erhielt man einen Ausschlag nach der falschen Seite und bei einer etwas verdünnteren Lösung konnte man ein beliebig kleines Ausschlagsverhältnis erhalten. Es wurde zunächst daran gedacht, dass Wärmeströmungen diesen Effekt verursachten, aber auch wenn man dieselbe Energie wie bei einer 0,1 n Lösung hineinschickte, änderte sich das Ausschlagsverhältnis nur um einige Prozente und die Richtung des Ausschlags überhaupt nicht. Da das Schwingungsaggregat, das die Schwingungen zwischen 5ooo und 200ooo Hertz lieferte, keine genügende Leistung mehr abgab, konnte die Messung nur bei 500 und 500ooo Perioden vorgenommen werden. Für 500 Perioden stieg das Ausschlagsverhältnis zwischen 0,28 und 0,29 n von 0,80 bis 0,93 an, während das entsprechende für 500ooo Perioden von 0,4 auf 0,15 sank. Es war also eine sehr starke Frequenzabhängigkeit vorhanden, die in demselben Sinne wie bei Platin verlief, wo früher auch eine Erniedrigung des Ausschlagsverhältnisses mit wachsender Schwingungszahl gefunden wurde, während bei Gold eine Erhöhung mit wachsender Schwingungszahl festgestellt wurde, wie schon oben erwähnt ist. Darauf wurde die Frequenzabhängigkeit bei einer 0,1 n NaCl Lösung untersucht, da früher hierbei die Frequenzabhängigkeit genauer untersucht worden war. Es wurde nun qualitativ dieselbe Frequenzabhängigkeit wie bei

der 0,3 n KNO_3 Lösung gefunden.Der Wert für 500 Perioden lag hierbei also auch höher als der für 500ooo und kam dicht an den Wasserwert heran.Rechnet man eine Verkleinerung des Ausschlags um 8% durch Polarisation,wie früher gefunden wurde,so erhält man eine starke Erhöhung über den Wasserwert,während früher für 0,1 n NaCl bei 200ooo Perioden der Frequenz,die anscheinend die richtigen Ergebnisse lieferte 12% und bei 500 Perioden 20% Erniedrigung unter den Wasserwert gefunden wurde.Damit dürfte es aber vielleicht geklärt sein,warum im Prager Institut[1] nach derselben Methode bei höheren Konzentrationen eine Erhöhung über den Wasserwert gefunden wurde.Die Frequenzabhängigkeit wurde dort nur zwischen 50 und 2200 Perioden gemessen,und es ist leicht möglich,dass sie in diesem Bereich unter der Fehlergrenze lag.Dort wurden auch Systeme aus platiniertem Platin benutzt,und es geht aus den Arbeiten nicht hervor,ob sie besonders sorgfältig gereinigt wurden.Ausserdem hat Platinmohr ja auch eine ziemlich geringe Leitfähigkeit,sodass unter Umständen selbst bei guter Reinigung der Systeme ein solcher Kurvenverlauf zustande kommen könnte.

Bei einem der oben erwähnten Goldsysteme konnte durch Reinigung mit konzentrierter Salpetersäure die früher gefundene Frequenzabhängigkeit wieder hergestellt werden;bei einem anderen System, in dem die $AgNO_3$ Lösung länger gestanden hatte,gelang es nicht,da sich anscheinend das Silber mit dem Gold legiert hatte und nun nicht mehr zu entfernen war.

Man muss also annehmen,dass die Messungen mit gut gereinigten Goldsystemen die richtigen sind.Daraus folgt dann für Platin und verunreinigtes Gold ,dass für kleine Perioden ein je nach der Verunreinigung verschieden grosser Anstieg über den richtigen Wert,ja sogar über den Wasserwert zustande kommen kann,während für höhere Frequenzen sich eine Erniedrigung bemerkbar macht,die sogar bis zum Ausschlag Null gehen kann.Ob die negativen Ausschläge tatsächlich durch die veränderte Feldstärke am Ellipsoid oder durch Wärmeströmungen,die sich hier besonders bemerkbar machen,wenn das Drehmoment durch die Spannung Null ist,zustande kommen,kann nicht entschieden werden.

Wie oben gezeigt wurde,ist es glaubhaft,dass das Drehmoment bei Verunreinigung beliebig klein werden kann.Es ist aber auch zu verstehen,dass das Drehmoment dabei grösser werden kann,wenn man bedenkt,dass die Leitfähigkeit und D K ja sicher nicht für die ganze Ellipsoidoberfläche die gleiche ist.Wie aus den Fürthschen Formeln ersichtlich ist,heben sich eine Anzahl Drehmomente,insbesondere die,die durch die Verschiedenheit der D K des Ellipsoids und der Lösung bedingt sind,aus Symmetriegründen auf.Es ist nun möglich,dass an manchen Stellen des Ellipsoids ungefähr die Feldstärken wirken, wie sie aus der Rechnung folgen, und dass das an anderen Stellen nicht der Fall ist;daher kann es kommen,dass sich die Drehmomente, die sich eigentlich aus Symmetriegründen aufheben sollten, tatsächlich nicht aufheben und dass hierdurch das Drehmoment noch vergrössert wird.Es ist in einer kurzen Notiz von E.Kohn[2] behauptet worden,dass das Drehmoment eines beliebigen Körpers von seiner D K unabhängig sei.Dies gilt aber für den hier vorausgesetzten Fall eines inhomogenen Körpers nicht,denn es ist selbstverständlich,dass das Drehmoment,das an der Grenzfläche zweier Medien ausgeübt wird, in gleicher Weise von beiden Medien abhängen muss und deshalb höchstens für einen beliebigen homogenen Körper Null werden kann.

1) R.Pechhold,Ann.d.Physik 83 S.427 1927
Milicka & Slama Ann.d.Physik 8 S.663 1931
2) E.Kohn Phys.Zeitschr. 32 S.687 1931

Nach den Messergebnissen müsste man nun annehmen, dass bei kleinen Frequenzen der letztere Fall eintritt und bei hohen der andere . Die dünnen verunreinigten Schichten des Ellipsoids können als Kondensatoren wirken und so bei verschiedenen Frequenzen eine völlig verschiedene Feldverteilung hervorrufen. Die Kapazität der Schichten wird zwar stets klein gegen ihren Ohmschen Widerstand sein, aber auch verhältnismässig kleine Aenderungen der Feldverteilung können grosse Wirkungen hervorrufen, wie weiter unten folgen wird. Die Frequenzabhängigkeit bei Goldsystemen wird nämlich, wie oben erwähnt, durch Polarisation hervorgerufen. Es ist aber leicht einzusehen, dass hierbei nicht einfach die Polarisationsspannung von der ursprünglichen Spannung abgezogen werden kann. Die Ionen, die sich an den Elektroden und am Ellipsoid ansammeln, müssen eine Aenderung des Feldes hervorrufen und diese sicher verhältnismässig kleine Feldänderung bewirkt erst die grosse Aenderung des Ausschlagsverhältnisses mit der Frequenz. Wenn diese Erklärungen über die Wirkung von Verunreinigungen auch unsicher scheinen sollten, so ist die Tatsache, dass Vereunreinigungen sich in der beschriebenen Weise auswirken, jedenfalls kaum zu bezweifeln.

IV. Frequenzabhängigkeit bei NaJ und NaCl in Goldsystemen

In den folgenden 2 Tabellen werden die Messungen der Frequenzabhängigkeit bei einem System mit Gold-Kondensatorplatten und einem Goldellipsoid gegeben werden. Die Werte sind (ausser bei 0,01 NaCl) auf eine Frequenz von 650ooo Hertz bezogen. Minus 10% in der Tabelle bedeutet also, dass das Ausschlagsverhältnis um 10% kleiner ist als bei 650ooo Hertz.

Frequenzabhängigkeit von NaJ im Goldsystem

	Konzentration in Grammäquivalent pro Liter				
Perioden	0,001	0,005	0,01	0,04	0,1
50	--	--	--	--	-26%
500	--	-9,5%	-10%	-7,5%	- 7%
5ooo	0	-1,4%	- 2%	-3,3%	-0,4%
50ooo	0	0	0	-1,7%	-1,6%
200ooo	0	0	0	0	0
650ooo	0	0	0	0	0
1 200 ooo	--	--	--	--	-0,7%

Frequenzabhängigkeit von NaCl im Goldsystem

	Konzentration				
Perioden	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
500	-1,4%	--	--	--	--
5ooo	0	0,8%	-1,5%	--	--
50ooo	0	0	-0,75%	--	--
200ooo	0	0	0	0	0
650ooo	0	0	--	0	0

Wie man aus der Tabelle sieht, fällt der Wert für 1 200 ooo Perioden um 0,7% kleiner aus als der für 650ooo Perioden. Der Grund hierfür ist der Spannungsabfall durch Selbstinduktion auf den Zuführungsdrähten vom Verzweigungspunkt der Drähte zum Vergleichsgefäss hin. Diese Messung stimmt auch mit der Rechnung ganz gut überein. Es ist auffallend, dass bei 0,1 n NaJ der Wert für 50ooo Perioden kleiner ist als der für 5ooo. Vergleicht man 0,1 n NaJ mit 0,04 n NaJ, so muss man annehmen, dass bei 0,1 n NaJ für 5ooo Perioden eine zu klei-

Frequenzabhängigkeit gefunden wurde. Ein Grund hierfür ist nicht bekannt. Die übrige Frequenzabhängigkeit lässt sich durch Polarisation erklären. Bei einer Erniedrigung um 26% bei 50 Perioden müsste aber die Spannung um 13% durch Polarisation verkleinert werden, da der Ausschlag quadratisch von der Spannung abhängt. Da ungefähr 30 Volt an die Platten gelegt wurden, würde daraus eine Polarisationsspannung von fast 4 Volt folgen, was vollkommen unmöglich ist. Man muss vielmehr wie oben erwähnt annehmen, dass die an Platten und Ellipsoid abgeschiedenen Ionen eine Feldveränderung hervorrufen, die sich viel stärker als der Spannungsabfall bemerkbar macht. Bei einer Messung mit Gleichstrom kam es sogar einmal vor, dass der Ausschlag zunächst wie gewöhnlich verlief, dann aber plötzlich abgebremst wurde und sich umkehrte.

V. Messungen an NaJ und NaCl

In der folgenden Tabelle sind die Messungen an NaJ wieder gegeben. Vergleichslösung war wieder 0,001 n $AgNO_3$ im Silbergefäss. Es ist noch bemerkenswert, dass die Mittelwerte der einzelnen Messreihen im allgemeinen konstanter als bei Platin sind, wo bei hohen Konzentrationen nach dem Neueinfüllen erhebliche Schwankungen auftraten. Es ist bekannt, dass die gelösten Stoffe allmählich in das Platinmohr eindringen und längere Zeit darin zurückgehalten werden, wenn die Konzentration der umgebenden Lösung geringer wird. Die Werte sind nicht auf gleiche Temperatur korrigiert. Die Temperaturschwankungen sind auch gering während der ganzen Messung.

NaJ Goldsystem Vergleichslösung 0,001 n $AgNO_3$ 200ooo Hertz

Konzentr.	Temperat.	Mittelwert	Gesamtmittel	Abfall in %	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$
0,001	18,4	0,9544			
	18,5	0,9574	0,9566	o	1
	18,55	0,9569			
	18,62	0,9568			
0,005	18,7	0,9554			
	18,72	0,9541	0,9549	0,18%	0,9982
	18,82	0,9548			
	18,9	0,9551			
0,01	19,0	0,9512			
	18,5	0,9500	0,9504	0,65%	0,9935
	18,51	0,9505			
	18,5	0,9499			
0,04	18,68	0,9184			
	18,85	0,9173	0,9186	3,96%	0,9604
	19,1	0,9191			
	19,1	0,9195			
0,1	19,36	0,8451			
	19,4	0,8397	0,8420	12,0%	0,8800
	19,42	0,8412			

Die Werte lassen sich recht gut durch die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0(1+0{,}095\sqrt{c} - 1{,}45\,c)$ darstellen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. Dabei ist wieder $\varepsilon_{0,001}$ gebildet worden und der Wert für 0,001 n als richtig angenommen worden .

Konzentr.	gemessener Wert für $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$	berechneter Wert für $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$	Abweichung
0,001	1	1	0
0,005	0,9982	0,9979	+0,03%
0,01	0,9935	0,99345	+0,005%
0,04	0,9604	0,9595	+0,09%
0,1	0,8800	0,8835	-0,4%

Die Koeffizienten der Formel lassen sich zwar so berechnen, dass die mittlere Abweichung des gemessenen vom berechneten Werte etwas kleiner wird, aber dafür wird die Abweichung bei den kleinen Konzentrationen grösser. Da es aber nicht sicher ist, ob die Messungen bei 0,1 n nicht doch noch durch Wärmeströmungen oder Spannungsabfall auf den Zuführungsdrähten oder sonstige, bis jetzt noch unbekannte Einflüsse verfälscht sind, ist es auch nicht nötig, die Formel an diese Werte genauer, als es geschehen ist, anzupassen.

Ausserdem kann man auch nicht erwarten, dass irgend eine Formel für einen so grossen Messbereich gültig ist, da bei grossen Konzentrationen doch sicher noch Effekte auftreten, die bei kleinen nicht vorhanden sind.

Bei kleinen Konzentrationen kann man auch den Faktor 0,047 nach der Falkenhagenschen Theorie bei Wurzel c einsetzen und den Faktor bei c, der nicht so gut begründet erscheint wie der bei der Wurzel, so bestimmen, dass die Formel für einen möglichst grossen Konzentrationsbereich mit der Messung übereinstimmt. In der nächsten Tabelle sind die Werte für die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0(1+0{,}047\sqrt{c} - 1{,}0\ c)$ angegeben.

Konzentr.	berechneter Wert für $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$	gemessener Wert für $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$	Abweichung
0,001	1	1	0
0,005	0,9978	0,9982	+0,04%
0,01	0,9942	0,9935	-0,07%
0,04	0,9689	0,9604	-0,87%
0,1	0,9144	0,8800	-3,76%

Wie man aus der Tabelle und der Kurve IV Seite 14 sieht, ist die Uebereinstimmung bis 0,01 n recht gut. Zum mindesten stehen diese Messungen nicht im Widerspruch zur Theorie. Dass sie ein Beweis für die Theorie sind, kann jedoch auch nicht unbedingt behauptet werden, denn durch passende Wahl der Konstanten bei c kann es immer erreicht werden, dass die Kurve mindestens durch 2 Messpunkte hindurchgeht. Trotzdem ist es sicher, dass ein Wurzelglied in der Formel auftritt. Bei einer Darstellung ohne ein solches würden sich nämlich bei allen gemessenen Elektrolyten systematisch dieselbe Abweichung zeigen und hierbei würden die Abweichungen schon aus den Fehlergrenzen herausfallen. Die Kurve III auf Seite 14 stellt die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0(1+0{,}095\sqrt{c} - 1{,}45\ c)$ dar, die den Messungen an NaJ und NaCl am nächsten kommt. Die für NaJ und NaCl gefundenen Werte sind als Kreuze und Kreise eingezeichnet (Kreuz für NaJ, Kreis für NaCl). Die Kurve IV stellt die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0(1+0{,}047\sqrt{c} - 1{,}0\ c)$ dar, bei der der Faktor bei Wurzel c mit der Theorie übereinstimmt. In den Kurven wurde stets der Wert für $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$ eingezeichnet.

In der nächsten Tabelle sind die Messungen an NaCl angeführt.

NaCl III Goldsystem Vergleichslösung 0,001 n $AgNO_3$
200ooo Hertz

Konzentr.	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1 n
Abfall in% gegen 0,001n	0	0,126%	0,64%	5,27%	11,58%
$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{0,001}}$	1	0,9987	0,9936	0,9473	0,8842

Wie man sieht, stimmen die Messungen an NaCl recht gut mit denen an NaJ überein, wie es ja auch nach der Theorie zu erwarten ist. In der demnächst erscheinenden Arbeit von Schaffeld werden die Messungen an anderen ein-einwertigen Salzen angeführt werden, die alle mindestens bis zur Konzentration von 0,05 n denselben Kurvenverlauf ergeben. Bei ein-einwertigen Säuren ergibt sich allerdings eine wesentlich stärkere Erniedrigung der D K als bei den Salzen.

VI. Schlussbemerkungen

Die meisten Messungen anderer Autoren sind in einem Wellenlängenbereich von 1 - 100 m ausgeführt worden, weil fast alle Methoden ausser der hier beschriebenen es nicht gestatten, eine grössere Wellenlänge zu benutzen. Man kann die vorliegenden Messungen nicht mit jenen vergleichen, da im Gebiet zwischen 1500 und 100 m Wellenlänge sicher Dispersionen der D K zu erwarten sind. Nach den neuesten Messungen von M. Wien[1] und seinen Schülern wird zwischen 1 und 100 m Wellenlänge ein Ansteigen der D K nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie gefunden. Bei höheren Konzentrationen ist der Anstieg geringer als es nach der Theorie zu erwarten wäre, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass sich hier die Sättigungserscheinung durch die Wasserdipole, die in unserem Fall durch den Faktor bei c dargestellt wird, bemerkbar macht.

Für den hier benutzten Frequenzbereich liegen einige Messungen nach der Brückenmethode vor. Skanke & Schreiner[2] finden zwischen 0 und 0,005 n KCl eine Erniedrigung der D K von ungefähr 2% bei 10^6 Hertz. Sack[3] findet bei derselben Frequenz für ein-einwertige Salze eine Erniedrigung nach der Formel $\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \gamma c)$, $(\gamma \sim 7)$, also für 0,005 n beträgt die Erniedrigung 3,5%. Die Ergebnisse stimmen also nur qualitativ mit unseren überein, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass bei Brückenmethoden die Fehlerquellen sehr zahlreich sind.

Aus den vorhergehenden Ausführungen folgt, dass die experimentellen Schwierigkeiten bei Kraftwirkungsmethoden doch grösser sind, als im Anfang zu erwarten war. Trotzdem dürfte aus den erwähnten Versuchen hervorgehen, dass man mit einiger Vorsicht doch brauchbare Resultate erzielen kann und dass die zuletzt angeführten Messungen einwandfrei erscheinen.

Zusammenfassung

Die Dielektrizitätskonstante (D K) wird nach der Fürth-schen Kraftwirkungsmethode bis zu Konzentrationen von 0,1 n zunächst mit Elektroden und einem Ellipsoid aus platiniertem Platin gemessen. Es wird ein ballistisches Verfahren angewandt. Zur Spannungsmessung

1) M. Wien, Ann. d. Phys. Band 11 S. 429 1931
P. Wenk, Ann. d. Phys. Band 17 S. 679 1933
2) Skanke & Schreiner, Phys. Ztschr. 28 S. 597 1927
3) Sack, Phys. Ztschr. 28 S. 97 1927

wird ein zum Messgefäss parallel geschaltetes, möglichst gleich gebautes Vergleichsgefäss benutzt.

Es zeigt sich, dass die Messungen an NaCl schlecht reproduzierbar sind, und dass eine starke scheinbare Erniedrigung der D K mit wachsender Schwingungszahl besteht. Diese Frequenzabhängigkeit lässt sich auf Verunreinigung der Elektroden und des Ellipsoids zurückführen .

Mit gut gereinigten Goldelektroden findet man eine durch Polarisation zu erklärende Frequenzabhängigkeit . Bei kleinen Schwingungszahlen ist das Ausschlagsverhältnis kleiner als bei grossen Schwingungszahlen und nähert sich je nach der Konzentration verschieden schnell mit wachsender Schwingungszahl einem Grenzwert . Auch mit einem vollkommen neu gebauten Goldsystem erhält man reproduzierbare Werte .

Bei verunreinigten Goldsystemen zeigt sich auch eine scheinbare Erniedrigung der D K mit wachsender Frequenz .

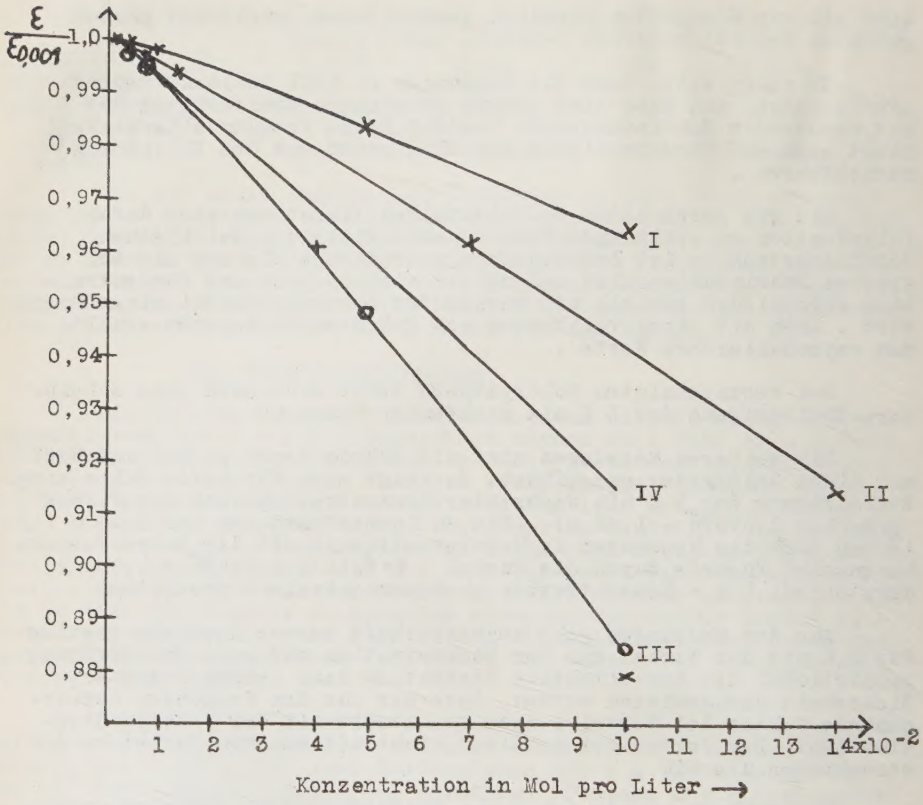
Die weiteren Messungen sind mit 200ooo Hertz an NaJ und NaCl mit einem Goldsystem ausgeführt. Es zeigt sich für beide Salze eine Erniedrigung der D K mit wachsender Konzentration nach der Formel $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + 0{,}095\sqrt{c} - 1{,}45\ c)$. Bis zu Konzentrationen von 0,01 n lassen sich die Messungen in Uebereinstimmung mit der Debye-Falkenhagenschen Theorie durch die Formel $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + 0{,}047\sqrt{c} - 1{,}0\ c)$ darstellen. (c = Konzentration in Grammäquivalent pro Liter.)

Aus den Messungen geht unzweifelhaft hervor, dass ein Anstieg der D K mit der Wurzel aus der Konzentration und eine Erniedrigung proportional der Konzentration besteht. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass der aus den Messungen hervorgehende Faktor bei Wurzel c auch qualitativ mit der Theorie übereinstimmt. Der Faktor bei c stimmt nicht mit dem von Sack[1]) zu 3,0 berechneten überein .

Zum Schluss möchte ich Herrn Privatdozent Dr. Orthmann, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, für sein stetiges Interesse und seine Unterstützung durch manch wertvollen Rat danken. Ferner danke ich Herrn Geheimrat Nernst für sein Interesse an der Arbeit und für die Bereitstellung der Institutsmittel .

- - - - - - -

1) Sack Phys. Ztschr. 28 S. 199 1927.



I NaCl I plat.Platinsystem 5ooo Hertz $\varepsilon = \varepsilon_0(1+0{,}045\sqrt{c} - 0{,}5\ c)$

II NaCl II " " 5ooo " $\varepsilon = \varepsilon_0(1+0{,}0506\sqrt{c} - 0{,}72\ c)$

III NaCl III(Kreise) und NaJ(Kreuze) Goldsystem 200ooo Hertz $\varepsilon = \varepsilon_0(1+ 0{,}095\sqrt{c} - 1{,}45\ c)$

IV $\varepsilon = \varepsilon_0(1+0{,}047\sqrt{c} - 1{,}0\ c)$ (Faktor bei c nach der Theorie)

- - - - - - - -

Lebenslauf

Am 9.Februar 1910 wurde ich, Günther Fischer, als Sohn des Kaufmanns Theodor Otto Fischer zu Hadamar,Kreis Limburg-Lahn, geboren. Ich besuchte ein halbes Jahr lang das Gymnasium zu Hadamar und 8½ Jahre das Gymnasium zu Limburg, wo ich Ostern 1928 das Arbitur bestand. Nach ½jähriger kaufmännischer Tätigkeit studierte ich Physik,Mathematik und Biologie in Frankfurt,München und Berlin.Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Begonnen wurde sie im Sommer - semester 1932 .

- - - - - - - -

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H.,Berlin NW 7